

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**(57) [Claim(s)]**

1. Reforming approach on front face of organic substance which controls surface energy on front face of organic substance, is approach of reforming the front face, processes said organic substance front face using mixed-gas plasma originating in mixed gas containing fluorine system gas and oxygen gas, and controls surface energy on said front face of organic substance by changing mixing ratio of said mixed gas.
2. Said fluorine system gas is the reforming approach on the front face of an organic substance given in the 1st term of a patent claim which is NF<sub>3</sub>.
3. Reforming approach on front face of organic substance given in the 1st term of patent claim that said fluorine system gas is SF<sub>6</sub>.
4. Reforming approach on front face of organic substance given in the 1st term of patent claim that said fluorine system gas is CF<sub>4</sub>.
5. the claim performed by adding inert gas further into said mixed gas -- the reforming approach on the front face of an organic substance given in any 1 term of the 1-4th terms.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [Industrial Application]

This invention relates to the approach of controlling the surface energy on the front face of an organic substance, and reforming that front face at will especially, about the reforming approach on the front face of an organic substance.

#### [The trouble which a Prior art and invention tend to solve]

Generally, the front face of an organic substance has surface energy peculiar to the organic substance concerned. Therefore, in manufacturing a semiconductor device, for example, there were the following troubles. When using organic film, such as \*\*\*\*\*, photopolymer organic film, and a resist, as a mask and etching a lower layer etching ingredient with etching reagents, such as a hydrofluoric acid, the organic film is the problem that the adhesion of an etching reagent and the organic film is bad to eye backlash which is hydrophobicity, and crawls an etching reagent on the organic film at it. If the organic film crawls an etching reagent, etching of a detailed pattern will become impossible and etching unevenness will arise. Furthermore, in rinsing down stream processing which is the following process, generating of a stain etc. takes place to the semi-conductor front face after rinsing processing for the badness of the adhesion of water and the organic film.

Moreover, it may be necessary to make an organic substance front face into hydrophobicity further depending on a field. The technique given in JP,53-27306,B is known as a conventional surface treatment method in such a case. JP,53-27306,B indicates the technique of the plasma treatment on the front face of an organic substance by the single or mixed gas of inert gas. However, the conventional technique concerned is not enough as an approach to carry out surface energy control of the organic substance front face. Moreover, this technique is effective when making the front face of an organic substance into hydrophobicity, but in making an organic substance front face into a hydrophilic property, it is not helpful at all.

It was made in order that this invention might solve the above troubles, and the surface energy on the front face of an organic substance is controlled to arbitration, and it aims at offering the reforming approach on the front face of an organic substance which can give a hydrophilic property or hydrophobicity freely to an organic film front face.

#### [Means for Solving the Problem]

This invention controls the surface energy on the front face of an organic substance, and relates to the approach of reforming that front face. And an organic substance front face is processed using the mixed-gas plasma originating in the mixed gas containing fluorine system gas and oxygen gas, and it is characterized by controlling surface energy at will by changing the mixing ratio of this mixed gas.

#### [Function]

Since an organic substance front face is processed using the mixed-gas plasma originating in the mixed gas containing fluorine system gas and oxygen gas, the surface energy on the front face of an organic substance can be changed. Moreover, the surface energy on the front face of an organic substance can be freely changed by changing the mixing ratio of mixed gas.

#### [Example]

Hereafter, one example of this invention is explained about drawing.

Fig. 1 is a schematic diagram of the parallel monotonous mold etching system for carrying out this invention.

In the vacuum housing 1, 2nd one RF electrode 3 with which the 1st will be rich RF electrode 2 is arranged. The end of 1st RF electrode 2 is grounded. The silicon wafer is put on 2nd RF electrode 3. The organic film is formed in silicon wafer 4 front face (not shown). The organic film is organic film of a photopolymer. The organic film of a photopolymer is used as an etching mask in the production process of a semiconductor

device. The vacuum housing 1 is equipped with a gas inlet 5 and the flueing opening 8. 2nd RF electrode 3 is connected to the high-frequency oscillator 6 through the capacitor 7. The end of a high-frequency oscillator 6 is grounded.

Next, how to reform an organic substance front face using this equipment is explained.

The silicon wafer 4 with which the organic film was formed on 2nd RF electrode 3 is placed. Subsequently, fluorine system gas 3 (3 nitrogen fluoride), for example, NF<sub>3</sub>, or the mixed gas of SF<sub>6</sub> (sulfur hexafluoride) and O<sub>2</sub> (oxygen) is introduced from a gas inlet 5. Although the mixing ratio of mixed gas is naturally changed into arbitration, if the addition concentration of O<sub>2</sub> uses 50% or more of thing, for example, an organic substance front face will become a hydrophilic property so that it may mention later. The addition concentration of O<sub>2</sub> introduces 50% or more of mixed gas here supposing the case where an organic substance front face is made into a hydrophilic property. Subsequently, gas pressure is set as 0.17Torr(s), 13.56MHz RF power (high-frequency power) is impressed by power-flux-density 0.5 W/cm<sup>2</sup>, and the plasma is generated. And the plasma is exposed to the organic film for about 1 minute, and plasma treatment is performed to this organic film. If the organic film which performed the above plasma treatment was used as a mask and wet etching was performed by a hydrofluoric acid etc., since the front face of the photopolymer organic film by which plasma treatment was carried out would have deteriorated in the hydrophilic property, the adhesion of a hydrofluoric acid and the organic film was improving. Consequently, etching of a detailed pattern was attained and generating of the etching unevenness in a wet etching process has also been prevented. Furthermore, even if it concordance-came to be easy of the organic film front face by which plasma treatment was carried out in water and it performed rinsing processing which is a next process harder [ which is rich in a hydrophilic property ], the stain etc. was not produced at all. In addition, although the above-mentioned example explained the case where an organic film front face was made into a hydrophilic property, using O<sub>2</sub> addition concentration 50% or more, this invention is not restricted to this. Fig. 2 shows relation with theta (contact angle with water) of the organic film after the oxygen mixing concentration (%) and processing at the time of changing the mixing ratio of mixed gas. The plot shown with the broken line is the mixed-gas system of NF<sub>3</sub> and O<sub>2</sub>. The plot shown as the continuous line is a plot of the mixed-gas system of SF<sub>6</sub> and O<sub>2</sub>. An alternate long and short dash line does not perform plasma treatment, and serves as criteria. As for a large thing, the contact angle theta with water expresses that hydrophobicity is size, and, as for a small thing, the contact angle theta with water expresses a hydrophilic property. By changing the mixing ratio of the oxygen in mixed gas, the surface energy of an organic film front face can be changed continuously, and an organic film front face can be freely deteriorated in a hydrophilic property and hydrophobicity so that it may be suggested from the result of Fig. 2. Such a control approach is not found in the conventional technique.

Moreover, although the above-mentioned example illustrated and explained the case where the mixed gas which consists of fluorine system gas and oxygen gas was used, this invention is not restricted to this, and even if it adds inert gas further and performs it into mixed gas, it realizes the same effectiveness as an example.

Furthermore, although the case where NF<sub>3</sub> and SF<sub>6</sub> were used for fluorine system gas was illustrated in said example, this invention is not restricted to this, and even if it uses other fluorine system gas of CF<sub>4</sub> grade, it realizes the same effectiveness as an example.

#### [Effect of the Invention]

As mentioned above, according to the reforming approach on the front face of an organic substance concerning this invention, reforming of the front face of an organic substance is carried out by easy actuation of processing an organic substance front face, using the mixed-gas plasma originating in the mixed gas containing fluorine system gas and oxygen gas. Moreover, the surface energy on the front face of an organic substance can be freely changed by changing the mixing ratio of mixed gas. Consequently, an organic substance front face can be deteriorated at will in a hydrophilic property and hydrophobicity.

---

[Translation done.]

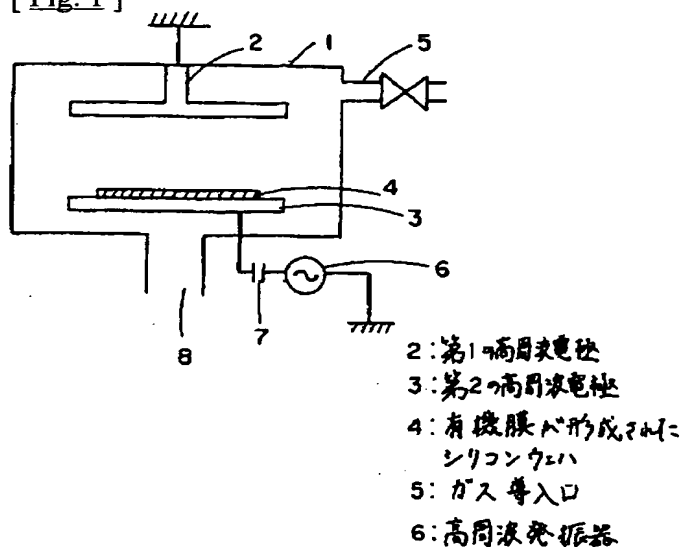
## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

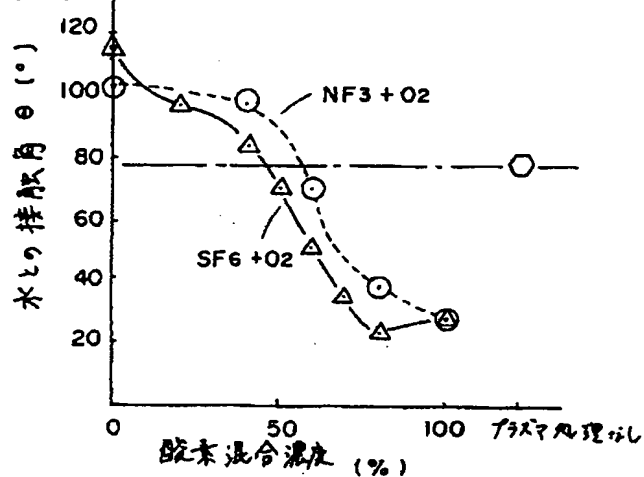
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[ Fig. 1 ]



[ Fig. 2 ]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2700316号

(45)発行日 平成10年(1998) 1月21日

(24)登録日 平成 9 年(1997)10月 3 日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 7 0
G 0 3 F 7/26			G 0 3 F 7/26	
H 0 1 L 21/306			H 0 1 L 21/306	D

発明の数 1 (全 3 頁)

(21)出願番号 特願昭62-145846

(22)出願日 昭和62年(1987) 6 月10日

(65)公開番号 特開昭63-308920

(43)公開日 昭和63年(1988)12月16日

(73)特許権者 999999999

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号

(72)発明者 小川 敏明

伊丹市瑞原 4 丁目 1 番地 三菱電機株式  
会社エル・エス・アイ研究所内

(74)代理人 弁理士 深見 久郎 (外 3 名)

審査官 西脇 博志

(56)参考文献 特開 昭50-11670 (J P, A)

特開 昭61-75546 (J P, A)

特開 昭62-41232 (J P, A)

特開 昭62-235339 (J P, A)

特開 昭62-243627 (J P, A)

(54)【発明の名称】 有機物質表面の改質方法

1

(57)【特許請求の範囲】

1. 有機物質表面の表面エネルギーを制御して、その表面を改質する方法であって、

フッ素系ガスと酸素ガスを含む混合ガスから由来する混合ガスプラズマを用いて前記有機物質表面を処理し、前記混合ガスの混合比を変えることにより前記有機物質表面の表面エネルギーを制御する、有機物質表面の改質方法。

2. 前記フッ素系ガスはNF<sub>3</sub>である特許請求の範囲第 1 項記載の有機物質表面の改質方法。

3. 前記フッ素系ガスがSF<sub>6</sub>である特許請求の範囲第 1 項記載の有機物質表面の改質方法。

4. 前記フッ素系ガスがCF<sub>4</sub>である特許請求の範囲第 1 項記載の有機物質表面の改質方法。

5. 前記混合ガス中にさらに不活性ガスを加えて行なう

2

特許請求の範囲第 1 ～ 4 項のいずれか 1 項に記載の有機物質表面の改質方法。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

この発明は有機物質表面の改質方法に関するものであり、特に、有機物質表面の表面エネルギーを制御してその表面を意のままに改質する方法に関するものである。

〔従来の技術および発明が解決しようとする問題点〕

10 一般に、有機物質の表面は、当該有機物質特有の表面エネルギーを有している。そのため、たとえば半導体装置を製造するにあたり、次のような問題点があった。すなわち、感光性樹脂有機膜、レジスト等の有機膜をマスクとし、下層のエッチング材料をフッ化水素酸等のエッチング液によってエッチングする場合、有機膜は疎水性であるがために、エッチング液と有機膜との密着性が悪

く、有機膜にエッチング液をはじくという問題である。有機膜がエッチング液をはじくと、微細なパターンのエッチングが不可能となり、またエッチングむらが生じる。さらに、次の工程である水洗処理工程において、水と有機膜との密着性の悪さのために、水洗処理後の半導体表面にしみ等の発生が起こる。

また、分野によっては、有機物質表面をさらに疎水性にする必要がある場合がある。このような場合の従来の表面改質法として、特公昭53-27306号公報記載の技術が知られている。特公昭53-27306号公報は不活性ガスの単一または混合ガスによる有機物質表面のプラズマ処理の技術を開示するものである。しかしながら、当該従来技術は有機物質表面の表面エネルギー制御する方法としては十分なものではない。また、該技術は有機物質の表面を疎水性にする場合には有効なものであるが、有機物質表面を親水性にする場合には全く役に立たない。

この発明は上記のような問題点を解決するためになされたもので、有機物質表面の表面エネルギーを任意に制御し、有機膜表面に、親水性または疎水性を自由自在に付与することのできる、有機物質表面の改質方法を提供することを目的とする。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

この発明は、有機物質表面の表面エネルギーを制御して、その表面を改質する方法に係るものである。そして、フッ素系ガスと酸素ガスを含む混合ガスから由来する混合ガスプラズマを用いて有機物質表面を処理し、該混合ガスの混合比を変えることにより表面エネルギーを意のままに制御することを特徴とする。

#### 〔作用〕

フッ素系ガスと酸素ガスを含む混合ガスから由来する混合ガスプラズマを用いて有機物質表面を処理することで、有機物質表面の表面エネルギーを変化させることができる。また、混合ガスの混合比を変えることによって、有機物質表面の表面エネルギーを自由自在に変化させることができる。

#### 〔実施例〕

以下、この発明の一実施例を図について説明する。

第1図はこの発明を実施するための平行平板型エッチング装置の概略図である。

真空容器1内には、第1の高周波電極2ともう1つの第2高周波電極3が配置されている。第1の高周波電極2の一端は接地されている。第2の高周波電極3にはシリコンウエハが置かれている。シリコンウエハ4表面には有機膜が形成されている（図示せず）。有機膜は、たとえば感光性樹脂の有機膜である。感光性樹脂の有機膜は、半導体装置の製造工程において、エッチングマスクとして使用される。真空容器1はガス導入口5とガス排気口8を備えている。第2高周波電極3は、コンデンサ7を介して、高周波発振器6に接続されている。高周波発振器6の一端は接地されている。

次に、該装置を用いて有機物質表面を改質する方法を説明する。

第2高周波電極3の上に、有機膜が形成されたシリコンウエハ4を置く。次いで、ガス導入口5より、フッ素系ガスたとえば $\text{NF}_3$ （三フッ化窒素）または $\text{SF}_6$ （六フッ化イオウ）と $\text{O}_2$ （酸素）の混合ガスを導入する。混合ガスの混合比は任意に変えられることは当然であるが、たとえば $\text{O}_2$ の添加濃度が50%以上のものを用いると、後述するように、有機物質表面は親水性になる。有機物質表面を親水性にする場合を想定して、ここでは、 $\text{O}_2$ の添加濃度が50%以上の混合ガスを導入する。次いで、ガス圧力を0.17Torrに設定し、13.56MHzのRF電力（高周波電力）を電力密度 $0.5\text{W}/\text{cm}^2$ で印加し、プラズマを発生させる。そして、1分間ほど有機膜にプラズマをさらし、該有機膜にプラズマ処理を施す。以上のプラズマ処理を施した有機膜をマスクにして、フッ化水素酸等でウェットエッチングを行なうと、プラズマ処理された感光性樹脂有機膜の表面は親水性に変質しているために、フッ化水素酸と有機膜との密着性は向上していた。その結果、微細パターンのエッチングが可能となり、またウェットエッチング工程におけるエッチングむらの発生も防止できた。さらに、プラズマ処理された有機膜表面は親水性に富むがために、水になじみやすくなり、後の工程である水洗処理を行なっても、しみ等は何ら生じなかった。なお、上記実施例では、 $\text{O}_2$ 添加濃度を50%以上用いて、有機膜表面を親水性にする場合について説明したが、この発明はこれに限られるものではない。

第2図は、混合ガスの混合比を変化させた場合の、酸素混合濃度（%）と処理後の有機膜の $\theta$ （水との接触角）との関係を示したものである。破線で示したプロットは $\text{NF}_3$ と $\text{O}_2$ との混合ガス系である。実線で示したプロットは $\text{SF}_6$ と $\text{O}_2$ の混合ガス系のプロットである。一点鎖線はプラズマ処理を行なわなかったものであり、基準となるものである。水との接触角 $\theta$ が大きいものは疎水性が大であることを表わし、水との接触角 $\theta$ が小さいものは親水性を表わす。第2図の結果から示唆されるように、混合ガス中の酸素の混合比を変化させることにより、有機膜表面の表面エネルギーを連続的に変化させることができ、有機膜表面を親水性にも疎水性にも、自由自在に、変質させることができる。このような制御方法は、従来技術において、見当たらない。

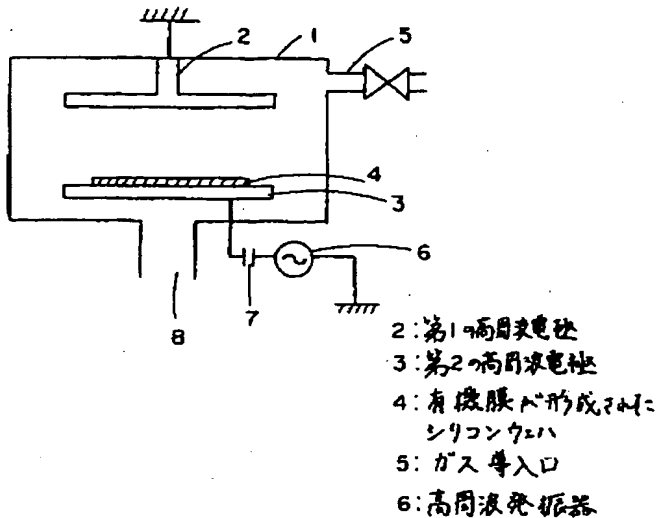
また、上記実施例ではフッ素系ガスと酸素ガスからなる混合ガスを用いる場合を例示して説明したが、この発明はこれに限られるものでなく、混合ガス中に不活性ガスをさらに追加して行なっても、実施例と同様の効果を実現する。

さらに、前記実施例ではフッ素系ガスに $\text{NF}_3$ および $\text{SF}_6$ を用いる場合を例示したが、この発明はこれに限られるものでなく、 $\text{CF}_4$ 等の他のフッ素系ガスを用いても実施例と同様の効果を実現する。

## 【発明の効果】

以上のように、この発明に係る有機物質表面の改質方法によれば、フッ素系ガスと酸素ガスを含む混合ガスから由来する混合ガスプラズマを用いて、有機物質表面を処理するという簡単な操作で、有機物質の表面が改質される。また、混合ガスの混合比を変えることによって、有機物質表面の表面エネルギーを自由自在に変化させることができる。その結果、有機物質表面を親水性にも疎水性にも意のままに変質することができる。

【第1図】



性にも意のままに変質することができる。

## 【図面の簡単な説明】

第1図はこの発明を実施するための装置の概略図、第2図は酸素混合濃度と $\theta$ との関係図である。

図において、2は第1の高周波電極、3は第2の高周波電極、4は有機膜が形成されたシリコンウェハ、5はガス導入口、6は高周波発振器である。

【第2図】

